

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-072941

(43)Date of publication of application : 25.04.1985

---

(51)Int.Cl.

C08L 9/06  
C08C 19/42

---

(21)Application number : 58-180822

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 30.09.1983

(72)Inventor : FUJINAGA YOSHIHISA  
SHIMIZU ISAMU  
FUJIMAKI TATSUO

---

### (54) RUBBER COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: A rubber composition excellent in frictional resistance, wet skid resistance, bursting property, processability, etc., and suitable for use as automobile tire treads, containing random styrene/butadiene copolymer of specified properties as the principal component.

CONSTITUTION: Active styrene/butadiene copolymer anions are formed by continuous polymerization effected in the presence of an organolithium compound initiator, and are subjected to a coupling reaction with a tin halide compound. In this way, a random styrene/butadiene copolymer is prepared in which the molecular weight distribution curve has one peak, the weight-average MW to number-average MW ratio is 2W2.8, the vinyl content of the butadiene portion is 30W90%, the bound-styrene content of 5W40wt%, the content of branched polymer bonded through tin-carbon bonds is at least 20wt%, and the Mooney viscosity is 40W150. The purpose rubber composition is formed by adding at least 50wt%, based on the total rubber component, above copolymer.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

F 52

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-72941

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月25日

C 08 L 9/06  
C 08 C 19/42

6681-4J  
7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ゴム組成物

⑯ 特 願 昭58-180822

⑰ 出 願 昭58(1983)9月30日

⑱ 発 明 者 藤 永 吉 久 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑲ 発 明 者 清 水 勇 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑳ 発 明 者 藤 巻 達 雄 東村山市富士見町3-2-3

㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉒ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 山下 稔平

明 細 書

1. 発明の名称

ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

炭化水素溶液中、エーテル又は第3級アミンの存在下で有機リチウム化合物開始剤を用いる連鎖重合により得られる活性なステレンブタジエン共重合体アニオンとヘロゲン化スズ化合物とのカップリング反応により得られるランダムステレン-ブタジエン共重合体であって、

(I) 該共重合体のゲルパーミエションクロマトグラフによる分子量分布曲線のピークが実質的に一山であって  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  が2~2.8であり、

(II) 該共重合体のブタジエン部分のビニル結合量が30~90%であり、

(III) 該共重合体の結合ステレン含有量が5~40重量%であり、

(IV) スズ-炭素結合で結合された分岐状重合体の割合が少なくとも20重量%であり、

(V) 該共重合体のムーニー粘度 ( $ML_{1+4}^{100^\circ}$ ) が

40~150であるランダムステレン-ブタジエン共重合体を全体のゴム成分中少なくとも50重量%含むことを特徴とするゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は転がり摩擦抵抗、ウエットスキッド抵抗、破壊特性及び加工性の改良されたゴム組成物に関するものである。

近年、自動車の低燃費化の要求と走行安全性の要求から、自動車タイヤトレッド用ゴムとして、転がり摩擦抵抗が小さく、ウエットスキッド抵抗の大きいゴム材料として、ブタジエン部分のビニル含量が高く、かつ分岐状重合体を含むステレン-ブタジエン共重合体が提案されている。

例えば、特開昭57-55912、特開昭57-87407などが挙げられる。しかしながら、これらのステレン-ブタジエン共重合体は、バッチ重合で生産されるため、分子量分布は一般的に狭く  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  は2未満であり、従ってバンバリーイキサーによるゴム配合成分との混合性、ロールでの巻付性などの如き配合ゴムの加工性が劣り、また引

張特性もまだ不十分である。加工性改良のため他のゴム例えば天然ゴム、ポリイソプレンゴムを少量ブレンドした場合は反撥弾性、引張強さの低下を招く欠点が見られる。

本発明者らは、鋭意研究した結果、分岐部分の結合がスズ-炭素結合からなる分岐状ステレンブタジエン共重合体を含み分子量分布曲線のピークが実質的に一山でかつ分子量分布が広く、ビニル結合含量の高い連続重合によるステレンブタジエン共重合体を少なくとも50重量%含有するゴム組成物が良好な加工性、引張特性、反撥弾性、ウェットスキャップ抵抗特性を有し、天然ゴム、ポリイソプレンゴムの少量のブレンドでも反撥弾性、引張強さを損わないタイヤトレッド用ゴム材料として好適であることを見出し本発明に到達した。

本発明に従って、炭化水素溶媒中、エーテル又は第3級アミンの存在下で有機リチウム化合物開始剤を用いる重合により得られる活性なステレンブタジエン共重合体アニオンとヘロゲン化スズ化合物とのカップリング反応により得られるランダム

ムステレン-ブタジエン共重合体であって、

(i) 該共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフによる分子量分布曲線のピークが実質的に一山であって  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  が2~2.8であり、

(ii) 該共重合体のブタジエン部分のビニル結合含量が30~90%であり、

(iii) 該共重合体の結合ステレン含有量が5~40重量%であり、

(iv) スズ-炭素結合で結合された分岐状重合体の割合が少なくとも20重量%であり、

(v) 該共重合体のムーニー粘度 ( $ML_{1+4}^{100^\circ C}$ ) が40~150であるランダムステレン-ブタジエン共重合体を全体のゴム成分中少なくとも50重量%含むことを特徴とするゴム組成物が提供される。

本発明における共重合体は分岐部分の結合がスズ-炭素結合からなる分岐状ステレン-ブタジエン共重合体を少なくとも20重量%、好ましくは30重量%以上含有することが重要である。20%未満では反撥弾性が劣る。

スズ-炭素結合は本発明の効果及び生産性の面からスズ-ブタジエンとスズ-ステリル結合の混合物が好ましい。

分岐部分の結合がスズ以外の金属-炭素結合、たとえばケイ素-炭素結合、あるいは炭素-炭素結合である分岐状ステレン-ブタジエン共重合体の場合は、本発明のスズ-炭素結合の分岐状ステレンブタジエン共重合体に比べて混練り配合物のムーニー粘度が高く、従って加工性が劣り、また加硫物の反撥弾性が低下する。

本発明のステレンブタジエン共重合体の分子量分布  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  は2以上2.8以下で、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  が2未満ではカーボン混練り物のロール及びカレンダー巻つき性等の加工性が悪く、一方  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  が2.8を越えると分子量が一萬以下の低分子量成分が多くなるため反撥弾性が低下する。

上記の共重合体の結合ステレンは5~40重量%であり5重量%未満では、ウェットスキャップ特性及び引張り特性の点で劣り、一方40重量%を越えると反撥弾性の点である。

又、結合ステレンは共重合体中に実質的にランダムに分布していることが必要であり、I. M. Kolthoff らの酸化分解法 [J. Polymer Sci. Vol. 1 P 429 (1946)] によって測定されるブロックポリステレン含量は、結合ステレン中20重量%以下である。結合ステレン中、ブロックポリステレン含量が20重量%をこえると、反撥弾性の点で好ましくない。

上記の共重合体のビニル含量は30%以上好ましくは40%以上90%以下で30%未満ではウェットスキャップ抵抗特性の点で好ましくない。

上記のステレンブタジエン共重合体のムーニー粘度は40~150である。ムーニー粘度が40未満では反撥弾性の点で好ましくなく150を越えると加工性の点で好ましくない。

本発明のステレンブタジエン共重合体は以下の種々の方法で製造される。一つの方法は直列に連結された2以上の塔型又は槽型反応器に連続的に単量体、溶媒、ビニル含量調節剤、及び開始剤を導入し連続重合を行ない、最終の重合域の入口で

ハロゲン化スズ化合物を添加してカップリング反応を行なって分子量分布の広い分岐状重合体を含む重合体を得る方法である。

前記の方法において好ましいビニル含量調節剤としてジエチルエーテル、オルトジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、エチレンジグリコールジエチルエーテル、エチレンジグリコールジブチルエーテル、ジエチレンジグリコールジメチルエーテル、NNN'-テトラメチルエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ジピペリジノエタンなどのエーテル又は第3級アミンが使用される。溶媒としてヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素溶媒が使用される。

開始剤として $\alpha$ -ブチルリチウム、 $s$ -ブチルリチウム、 $t$ -ブチルリチウム、1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオペンタンなどの有機リチウム化合物が使用される。重合は-20~150℃好ましくは0~120℃の範囲の等温下又は上昇温度下で実施される。

カップリング反応は0~120℃の範囲の温度

で開始剤である有機リチウム化合物のリチウム原子1グラム当量当りハロゲン化スズ化合物0.1~2.0当量の範囲で行なわれる。

カップリング剤としてテトラクロロスズ、トリクロロメチルスズ、テトラブロムスズ、トリブロムメチルスズ、ビス(トリクロロスタニル)エタンなどのハロゲン化スズ化合物が使用される。

本発明のステレンブタジエン共重合体と配合されるゴムは、天然ゴム、テグラー型触媒又は有機リチウム触媒で重合された高シス1,4ポリイソプレンゴム、乳化重合ステレンブタジエン共重合体ゴム、有機リチウム触媒で重合されたステレンブタジエン共重合体ゴム(これは本発明のステレンブタジエン共重合体のように、分岐状の部分を含むものでもよいし、又分岐状部分を持っていない線状のものでもよい)、テグラー型触媒で重合された高シス1,4ポリブタジエン、有機リチウム触媒で重合された低シスポリブタジエンなどが使用される。これらの天然ゴム、合成ゴムは、1種又は2種以上併用して組成物の全体のゴム成分

中50重量%以下で使用される。50重量%を超えるとウェットスキッドの点で好ましくない。

天然ゴム又はポリイソプレンゴムとのブレンドの場合、引張強度及び反発弾性の面から10重量%以上配合されていることが好ましい。

本発明のゴム組成物は、プロセス油、カーボンブラック、その他充てん剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、加硫促進剤、加硫剤など配合して使用される。

本発明のゴム組成物の加硫物は上記の特徴を生かし、タイヤトレッドをはじめ、カーカス等タイヤ用途、ベルト、防振ゴム、工業用品等の用途に使用できる。

以下に実施例によって本発明を説明するがこれら実施例によって限定されるものではない。

実施例にて結合ステレンは $699\text{ cm}^{-1}$ のフェニル基による吸収を検量器から求める赤外法により測定された。

ポリブタジエン部分のミクロ構造は赤外法(モレロ法)により求めた。

$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 及び分岐状重合体の割合はLALLS(Low Angle Laser Light Scattering)検出器を備えたGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ)で重量を測定した。GPCのカラムは東洋ソーダ製のTSKゲルG7000H3、G6000H3、G5000H3、G4000H3の4本とプレカラムから構成されておりテトラヒドロフランをキャリアー溶媒として流速で測定した。

$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ はこのGPC-LALLSから求めた数平均分子量 $\bar{M}_n$ と重量平均分子量 $\bar{M}_w$ から計算した。

分岐状重合体の割合は次の様に求めた。即ち重合体をGPC-LALLSで $\bar{M}_w$ を測定し、これを $\bar{M}_{w1}$ とする。

次に重合体100gに対して2gのステアリン酸を加え、9インチロール130℃でニップ巾1.4mmで10分間連続したものを同様に $\bar{M}_w$ を測定しこれを $\bar{M}_{w2}$ とする。分岐状重合体の割合は次式で求めた。

$$\text{分岐状重合体の割合} = \frac{\bar{M}_{w1} - \bar{M}_{w2}}{3 \times \bar{M}_{w2}} \times 100$$

反撥弾性はタイヤの転がり摩滅抵抗の指標となるように70℃で測定した。測定機器はダンロップトリブノメーターを用いた。

引張特性はJIS K6301によって測定した。

ウェットスリップ抵抗は英国スタンレー社製スリップテスターを用い濡れた路面のアスファルト路面(25℃)で測定した。比較例1を100とした指数表示で示す。

#### 実施例1

攪拌機とジャケットを有する容量10ℓの重合反応器を2基直列に連結し50℃に保ち、その第1基目の反応器に1,2-ブタジエン40 ppmを含む1,3-ブタジエン26.0 g/min, スチレン9.0 g/min, シクロヘキササン175 g/min, テトラヒドロフラン0.55 g/min及びモノマー100 gに対して0.075 gのn-ブタリチウムを連続的に定量ポンプでフィードして重合を実施した。定常状態になった後、第2基目の反応器の入口においてn-ブタリチウムに対して1/6モルのテトラクロロスズを添加して50℃で第2基目の反応器でカップリング反応を実施した。

#### 実施例5

実施例4のゴムと天然ゴム(RB843)とを表2のブレンド比に従って混練り時にブレンドした。

#### 比較例1

攪拌機とジャケットを有する5ℓの重合反応器で1,2-ブタジエン20 ppmを含む1,3-ブタジエン370 g, スチレン125 g, シクロヘキササン2.250 g, テトラヒドロフラン6.75 gを仕込み30℃に調節した後、n-ブタリチウムを0.320 g添加し断熱下の重合を行なった。重合温度の上昇がなくなったただちに1,3-ブタジエン5 gを添加し5分後にテトラクロロスズをn-ブタリチウムに対して1/8モル量添加しカップリング反応を20分間行なった。

#### 比較例2

比較例1のゴムと天然ゴム(RB843)とを表2のブレンド比に従って混練り時にブレンドした。

#### 比較例4

実施例1のレシピにて実施例4のように3基の反応器を用い、しかも2基目の反応器の出口から1/4

重合体溶液に重合体100 g当たり0.5 gの2,6-ジターシャリ-ブチル-p-クレゾールを添加した後、スチームストリッピングで溶媒を除去し、110℃熱ロールで乾燥した。

#### 実施例2, 3, 比較例3

実施例1のゴムと天然ゴム(RB843)とを表2のブレンド比に従って混練り時にブレンドした。

#### 実施例4

攪拌機とジャケットを有する容量10ℓの重合反応器を3基直列に連結し、50℃に保ち、その第1基目の反応器に1,2-ブタジエン40 ppmを含む1,3-ブタジエン17.1 g/min, スチレン5.9 g/min, シクロヘキササン189 g/min, テトラヒドロフラン2.8 g/min及びモノマー100 gに対して0.077 gのn-ブタリチウムを連続的に定量ポンプでフィードし重合した。定常状態になった後、第3基目の反応器の入口においてn-ブタリチウムに対して1/6モルのテトラクロロスズを添加して50℃で第3基目の反応器でカップリング反応を実施した。

の量を1基目の反応器にもどし、残りを3基目にフィードし、テトラクロロスズは3基目の反応器の入口で加えた他は実施例1と同様にして重合した。

#### 比較例5

実施例1にてn-ブタリチウムをモノマー100 gに対して0.068 gを用い、n-ブタリチウムに対して1/20モルのテトラクロロスズを用いる他は実施例1と同様に行なった。

#### 比較例6

実施例1にてn-ブタリチウムに対して1/8モルのテトラクロロケイ素を用いる以外実施例1と同様に行なった。

#### 比較例7

実施例1にてテトラヒドロフランを0.35 g用いる以外実施例1と同様に行なった。

#### 比較例8

実施例1にて1,3-ブタジエンを35 g/minでフィードし、スチレンはフィードせずさらにモノマー100 gに対して0.070 gのn-ブタリチウムをフィードする以外実施例1と同様に行なった。

第 1 表

ポリマー	100
HAF カーボン	50
亜鉛華	3
ステアリン酸	1
加硫促進剤 NS *	1
イオウ	1.75

\* N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスル  
フェンアミド

注) 実施例 2, 3, 5 及び比較例 2, 3 は上  
記のポリマー 100 のところがブレンド  
ポリマーになる。

第 2 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
共重合体の性質													
ML <sub>1+4</sub> (100℃)	60			51		50			50	52	52	51	50
結合スチレン(%)	25	実施例1	実施例1	25	実施例4	25	比較例1	実施例1	25	25	25	25	0
ミクロ構造(%)		のブムと	のブムと		のブムと		のブムと	のブムと					
シス	20	NRを	NRを	16	NRを	20	NRを	NRを	20	20	21	26	21
ビニル	44	75/25	50/50	63	75/25	44	75/25	25/75	44	45	45	20	45
トランス	36	でブムと	でブムと	21	でブムと	36	でブムと	でブムと	36	35	34	54	34
分岐共重合体の割合(%)	50			80		50			50	17	—(3)	50	48
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2.5	—	—	2.2	—	1.5	—	—	3.5	2.5	2.3	2.5	2.4
分布パターン	1山			1山		2山			1山	1山	1山	1山	1山
配合物の性質													
配合ブムML <sub>1+4</sub> <sup>100℃</sup>	63	59	55	69	68	75	70	50	61	70	69	70	60
ロール加工性(1)	優	優	優	良	優	劣る	良	優	優	良	劣る	優	優
加硫物の性質(2)													
硬さ(JISA)	69	69	70	70	69	70	70	69	69	70	68	70	68
300モジュール	180	175	170	180	173	180	165	165	165	180	180	182	165
引張強さ	280	280	310	280	270	250	230	320	260	240	270	240	220
伸び	490	480	500	480	470	450	450	530	480	450	480	430	450
反発弾性	68	69	71	68	69	68	65	72	61	65	63	65	70
ウェットテック抵抗	100	98	93	110	106	100	96	86	100	100	100	90	85

(1) 9インチ熱入れロールを使用し、カーボン配合物の巻付き性、操作性を評価した。

(2) 第1表に示す配合に従ってブラベンダー及びロールを用いて混練り、配合した後145℃35分加硫を行った。

(3) ケイ素カップリング、分岐共重合体の割合は不明。